⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64-29843

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

砂公開 昭和64年(1989)1月31日

G 03 C 7/42

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全42頁)

②発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

②特 頭 昭62-185030

②出 頭 昭62(1987)7月24日

四発 明 者 守 本

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会

补内

⑫発 明 者 藤田 佳 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会

社内

⑩出 願 人 富士写真フィルム株式 会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光 材料の処理方法

2. 特許請求の範囲

像露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも一種の存在下において、漂白処理または漂白定者処理を行なうことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式(1)

(nは1または2を表わし、R, は炭素数3以上20以下の環境基を表わし、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表わし、X⁹ はアニオンを表わす。ただし、分子内塩のときはX⁹ は必要がない。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は露光されたハロゲン化银カラー写真感 光材料(以下カラー感光材料という)を現像、漂 白、定着する現像処理方法(以下単に処理という) に関するものであり、特に漂白作用を促進して、 処理時間を短縮化するとともに充分な漂白を行っ て西質の良好なカラー写真画像を形成することが できる改良された現像処理方法に関するものである。

(従来の技術)

一般に、カラー感光材料の処理の基本工程は、 発色現像工程と脱銀工程である。すなわち、露光 されたハロゲン化銀カラー写真材料を、発色現像 工程に入れる。ここでは、発色現像主策によりハ ロゲン化銀が選元されて银を生ずるとともに、酸 化された発色現像主策は発色剤と反応して色素の 画像を与える。しかるのちに、カラー写真材料を 脱銀工程に入れる。ここでは、酸化剤(漂白剤と 通称する)の作用により前の工程で生じた銀が酸 化されたのち、定者剤と通称される銀イオンの錯化利によって溶解され、除かれる。したがって、これらの工程を経た写真材料には色素画像のみが像出来上がる。実際の現像処理は、上記の発色、関心を関している。なるでは、処理中の感光層の過度の軟化を防ぐための硬膜浴、現像反応を効果的に停止さるいは支持体のパッキング層を除くための膜膜浴などが挙げられる。

また上記した脱銀工程も、漂白浴と定着浴をそれぞれ別浴として二工程で行なう場合と、迅速処理化、省力化を目的として処理工程をより簡略化し、漂白剤と定着剤を共存させた漂白定着浴により一工程で行なう場合とがある。

近年カラー写真感光材料において、処理の迅速 簡略化と環境汚染防止が要請されている観点から、 第2鉄イオン錯塩(例えば、アミノボリカルボン

ロゲン化銀の現像で生成された銀の漂白を阻害する問題が生じる。

第2 鉄イオン錯塩以外の漂白剤としては、過破酸塩が知られており、通常、過硫酸塩を塩化物を含有させて漂白液として使用される。しかしながら、過硫酸塩を用いた漂白液の欠点は、第2 鉄イオン錯塩よりさらに漂白力が弱く、漂白するのに著しく長時間を有することである。

一般に公害性又は機器に対する腐食性のない源 白剤は漂白力が弱いという関係があり、それ故に 漂白力の弱い源白剤、特に第2鉄イオン錯塩又は 過硫酸塩を使用した漂白液もしくは漂白定者液の 漂白能力を増加させることが望まれている。

従来、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄塩の如き 第2鉄イオン錯塩を源白剤とする源白液もしくは 課白定着液の源白能力を高める手段として種々の 課白促進剤を処理浴に添加することが提案されて いる。

例えば米国特許第3893858号明細書、英国特許第138842号明細書、特開昭53-1

酸第二鉄イオン镨塩、等、とくにエチレンジアミンテトラ酢酸鉄 (II) 錯塩)を主体とした漂白処理方法が主に利用されている。

またカラー感光材料では、一般に色増感の目的で増感色素が用いられる。特に高感化をめざして、高銀化又は高アスペクト比の平板粒子を用いる場合、ハロゲン化銀表面に吸着した増感色素が、ハ

41623号公報に記載されている如き種々のメルカプト化合物、特別昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特公昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジン誘導体、特別昭53-9492で記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特別昭45-42349号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特別昭5-26506号公報に記載されている如きチオカルバミン酸塩類等があげられる。

これらの漂白促進剤の中には、確かに漂白促進 効果を有するものがあるが、その効果は必ずしも 十分ではなく、また特に漂白定着液中においては、 安定性が極めて悪く短時間に効果を失って実用に 適したものでは必ずしもなかった。

さらに、他の課白促進剤として、たとえば、米 国特許 3 . 7 4 8 . 1 3 6 号明細醇に記載されて いる如きオニウム化合物、特公昭 5 4 - 1 2 0 5 6 号公報に記載されている如きフェニレン連結アンモニウム塩、米国特許4、552、834号明細書に記載されている如きアミン化合物等がある。これらの化合物は漂白液や漂白定着液中で安定であるが、漂白促進効果が弱く、これらも必ずしも実用に適したものではなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

このように、これらの漂白促進剤の多くは必ず しも充分満足し得る漂白促進効果を奏せず、また、 漂白促進効果は優れていても、処理液中での安定 性に欠けるため処理液の有効寿命が短くなり長期 保存に耐え得ないという欠点を有するものが多い。

本発明の第1の目的は、毒性が低く公客防止の 要請に適合し、源白速度において優れたカラー写 真処理方法を提供することである。

本発明の第2の目的は、漂白剤として漂白力の 弱いもの、特に第2鉄イオン錯塩又は過硫酸塩を 用いる漂白処理もしくは漂白定着処理において他 の写真特性を悪化させずに漂白力を高める方法を 提供することである。

式中、nは1または2を表わし、R, は炭素数3以上20以下の置換基を表わし、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表わし、XOはアニオンを表わす。ただし分子内塩のときはXOは必要ない。

以下、一般式([) について詳しく説明する。 nは!または2を表わす。

R、は炭素数3以上20以下の置換基を表わす。 具体的には、置換あるいは無置換のアルキル基 (例えば、nープロピル、nーブチル、3一ヒド ロキンプロピル、ベンジル)、置換あるいは無置 換のアリール基(例えば、フェニル、p--ニトロ フェニル、p-クロロフェニル)、アルコキシカ ルボニル基(例えば、エトキシカルボニル)、ア カルボニル)、アルキル置換アミノ基、アシル カルボニル)、アルキル カルボニルが、Nーヒドロキシエチルカルバ モイルは(例えば、ベンゾイル)、Nーアルキルカバ モイルはである。R、がベンゼン環で、オキサゾー 本発明の第3の目的は、本発明の化合物を感光 材料あるいは課白液もしくは源白定着液に含有せ しめた場合に課白速度を高めることができ、かつ 安定性のよい処理液を用いた漂白法を提供するこ とである。

本発明の第4の目的は、とくに撮影感度を有するカラー写真感光材料を迅速に漂白もしくは漂白 定着することのできる方法を提供することである。 (問題点を解決するための手段)

本発明の前記の諸目的は、露光されたハロゲン 化銀カラー写真感光材料を発色現像し、次いで漂 白処理及び定着処理するかまたは漂白定着処理す るカラー写真処理法において、下記の一般式 (1) で表わされる化合物の存在下で漂白処理または漂 白定着処理を行うことで達成された。

一般式(1)

ル環、ベンゾチアゾール環、キノリン環)。

Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表わし、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、R. がベンゼン環のとき縮環してもよい。好ましい例としてAは5~6 過度をあげることができ、さらに好ましい例としてピリジン環をあげることができる。

R」としては、置換もしくは無置換のアルキル、またはアリール基が好ましい。特にアリール基だとえばフェニル基が特に好ましい。

R: の炭素数は、3~10が好ましく、特に3 ~7が好ましい。

また、 n としては合成上から 1 が好ましい。

Xはアニオンを衷わす。例えば、塩素イオン、 臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イ オン、pートルエンスルホナート、オギザラート を衷わす。ただし、分子内塩のときは、Xは必要 がない。

一般式(I)の化合物は漂白液や漂白定着液 (共に補充液でも可)もしくはそれらの前浴に添

特開昭64-29843 (4)

加するのが好ましいが、あらかじめ感光材料中に含有させておき漂白液や漂白定着液に持ち込ませることも可能である。漂白液、漂白定着液あるいはそれらの前浴に添加する場合の添加量としては好ましくは 1×10^{-3} から 1×10^{-1} mol $\angle\ell$ 、より好ましくは 1×10^{-3} から 2×10^{-2} mol $\angle\ell$ を最も好ましくは 2×10^{-3} から 1×10^{-4} mol $\angle\ell$ である。感光材料内蔵の場合、 1×10^{-4} から 1×10^{-4} mol $\angle\ell$ である。の光材料内蔵の場合、 1×10^{-4} から 1×10^{-4} mol $\angle\ell$ である。一般式 (1) の化合物は漂白促進剤として単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。

本発明の化合物のようなオニウム化合物を漂白 つまり、R,の成の 促進剤として用いようとする試みはこれまでにも 低下につながり、 ないと予想された 3 6 号明細書にはオニウム化合物の例が挙げられ 想外に著しく漂点 ており、さらにこの中から選択的な化合物として、 マニレン連結アンモニウム塩が特公昭 5 4 - 1 またR,の受象 2 0 5 6 号公報に記載されている。また同様に選 の溶解性が大巾に 状的化合物として特開昭 4 9 - 5 9 6 4 4 号公報 え故、R,として

に記載の化合物が挙げられるが、これらの明細書 に具体的に挙げられた化合物を用いてテストを行 なったところ漂白促進効果を示したものはわずか であり、その効果も極く小さなものであった。

そこで本発明者等は、さらに多くの化合物についてテストを行ない研究を重ねた結果、本発明の 化合物を見い出したのである。

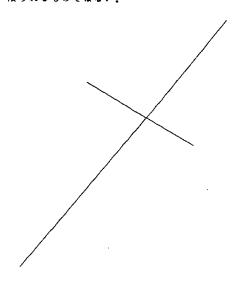
本発明化合物は、R.の炭素数が3以上20以下であることが特徴である。特公昭54-120 56号公報に記載されている化合物例は、R.はメチル基あるいは水素原子であり、このような化合物の漂白促進効果は極く小さなものであった。つまり、R.の炭素数を多くすることは溶解性の低下につながり、漂白促進効果の向上は期待されないと予想されたが、炭素数を3以上にすると予想外に著しく漂白促進効果が得られたことは驚くべきことである。

またR,の炭素数が20をこえると化合物自体 の溶解性が大巾に低下する点で好ましくない。そ え故、R,として炭素数3以上20以下の置換基

を有することが重要である。

本発明化合物は特異的に大きな漂白促進能を有 し、しかも漂白液や漂白定着液中で安定で、現在 一般的に行なわれているような自動現像機を用い た長期連続処理にも充分使用可能である。

次に本発明の具体的化合物を記すが、これらに 限られるものではない。



特開昭64-29843 (5)

本発明の化合物の合成は一般によく知られた方法(例えば、参照 特公昭54-12056号公報)により容易に合成することができるが具体的方法を以下に記す。

化合物(4)の合成

pーキシリレンジクロリド12gと4ーベンジルビリジン25.5gをイソプロビルアルコール100 mt中に加え、30分加熱撹拌した。放冷後酢酸エチル100 mtを加え、生じた結晶を濾取した。エタノール700 mtから再結晶し、化合物(4)を得た。

21.5g(59%)

他の化合物も同様に合成できる。

本発明は脱银工程として課白浴、漂白定者浴、 定者浴等を組み合わしたいかなる処理においても 効果を発揮する。脱銀工程としては例えば下記の ものが挙げられるが、これらに限定はされない。

No.1 漂白一定着

Na. 2 漂白 - 水洗 - 定着

Na.3 漂白一漂白定着

No.4 漂白一漂白定着一定着

No.5 定着一漂白定着

No.6 漂白定着

脱銀工程としては上記24.6が最も好ましい。

また、脱銀工程は通常現像工程の後に行なわれるが、これらの間に水洗やリンス、漂白促進など の浴を設けても良い。

さらに、各工程は順流または向流の多段処理方式が好ましい。特に2段または3段の向流方式が好ましい。

本発明において、漂白液及び漂白定着液に用いられる漂白剤としては、公知のあらゆるものが使用可能であるが、特に、漂白液にはアミノポリカルボン酸第二鉄増塩及び過硫酸塩が好ましく、漂白定着液にはアミノポリカルボン酸第二鉄増塩は、第二鉄イオンとアミノポリカルボン酸又はその塩との指体であり、アミノポリカルボン酸の代表例としては以下の通りである。

A-1 エチレンジアミン四酢酸

A-2 ジェチレントリアミン五酢酸

A-3 1.3-ジアミノプロバン四酢酸

A-4 1.2-ジアミノブロパン四酢酸

A-5 エチレンジアミン-N-(β-オキシ エチル)-N, N', N'-三酢酸

A-6 ニトリロ三酢酸

A-8 イミノジ酢酸

A-9 ジヒドロキシエチルグリシン

A-10 エチルエーテルジアミン四酢酸

A-11 グリコールエーテルジアミン四酢酸

A-12 エチレンジアミンテトラプロビオン酸などを挙げることができるが、これらの例示化合物に限定されない。

これらの化合物の中では特にA-1~A-3、 A-7、A-8、A-11が好ましい。

アミノボリカルボン酸第2鉄錯塩は錯塩の形で 使用しても良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、 塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウ

さらに、漂白液や漂白定着液中もしくはこれら の前沿中には本発明の漂白促進剤の他に従来漂白 促進剤として知られている化合物を添加すること ができる。このような漂白促進剤については、例 えば、米国特許第3、893、858号明細書、 ドイツ特許第1.290.812号明編書、英国 特許第1, 138, 842号明細書、特開昭53 -95630号公報、リサーチ・ディスクロージ + 一 第 1 7 1 2 9 号 (1978年7月号) に記載 のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化 合物、特開昭50-140129号公報に記載の チアゾリジン誘導体、米国特許第3,706,5 6 1 号明細書に記載のチオ尿素誘導体、特開昭 5 8-16235号公報に記載の沃化物、ドイツ特 許第2、748、430号明細書に記載のポリエ チレンオキサイド類、特公昭45-8836号公 報に記載のポリアミン化合物などを用いることが できる。特に好ましくは英国特許第1、138、 842号明細書記載のようなメルカプト化合物が 好ましい。

ム、燐酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させても塩を用いる増塩を形成させてもよい。 錯塩の形で使用する場合は、1種類の錯塩を用いてもよい。一方、第2鉄塩とアミノポリカルボン酸を1種類又は2種類以上使用してもよい。 更にアミノボリカルボン酸を1種類又は2種類以上使用してもよい。 また、いずれの場合にも、アミノボリカルボン酸を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いるのが好ましい。

アミノポリカルボン酸及びその第二鉄錯塩は通 常、アルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用 するのが好ましく、特にアンモニウム塩が溶解性 の点で好ましい。

また上記の第2鉄イオン錯体を含む漂白液又は 源白定者液には鉄以外のコバルト、鋼等の金属イ オン錯塩が入っていてもよい。

過硫酸塩としてはアンモニウム塩、カリウム塩、 ナトリウム塩、などが挙げられる。

これらの漂白促進剤は本発明の漂白能を有する 処理液の前浴に添加して使用することもできる。

本発明において、漂白液 1ℓ 当りの漂白剤の量は0.05モル ~ 1 モルであり、好ましくは 0.1モル ~ 0.5 モルである。

また漂白液の p H は、源白剤がアミノポリカルポン酸第二鉄塩の場合 4.0~ 8.0、特に5.0~6.5になることが好ましく、過硫酸塩の場合0.5~8.0、好ましくは 2.0~ 4.0である。 漂白液の温度は 10~60でで処理可能であるが好ましくは 30~50で、より好ましくは 35~45でである。 漂白液の補充量は懲光材料 1 ㎡あたり 50~200 型が好ましいがより好ましくは 100~500型である。

本発明において漂白定着液 1 ℓ 当りの漂白剤の量は0.05モル~ 0.5モルであり、好ましくは 0.1 モル~ 0.4モルである。

また漂白定着液中には定着剤としてチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムの如きチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル等を用いることができる。これら定着剤の量は漂白定着液1 ℓ 当り 0.3モル、好ましくは 0.5モル

報に記載されたような漂白ー漂白定着工程にも使用できる。この場合、漂白液または漂白定着液の 片方に添加しても良いし、両方に添加しても良い。

本発明の処理方法において定着液には前記漢白 定着液に含まれる化合物を全て含むことができる。

定着液のpHは3.0~9.0、好ましくは5.0~8.0、処理時間は20秒~10分が好ましく、30秒~4分がより好ましい。含まれる定着剤の好ましい濃度及び好ましい温度は前配濃白定着液と同じである。

漂白、漂白定着または定若工程のすぐ後に水洗または安定化工程が続く場合、これらのオーバーフロー液の一部または全部を漂白、漂白定着、定者などの処理液へ導入することが好ましい。

本発明に使用されるカラー現像液中には、公知の芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。 好ましい例はP-フェニレンジアミン誘導体であ り、代表例を以下に示すがこれらに限定されるも のではない。

D-1 N. Nージエチル-p-フェニレンジア

~ 2 モルである。

以上の漂白剤、定着剤のほか漂白定着液には前 記漂白液中に含まれる化合物が含まれてよい。

環白定着液には、保恒剤としての亜磁酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム及び、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸塩付加物、例えばアセトアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどを含有させることができる。 更に、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルビロリドン、メタノール等の有機溶剤を含有させることができる。

漂白定着液の p H は 4.0~ 9.0、好ましくは 5.0~ 8.0、より好ましくは 6.0~ 7.5である。

また、漂白定者液の好ましい温度範囲は漂白液の場合と同じである。

漂白定着液の補充量としては感光材料1㎡あたり300㎡から300㎡から3000㎡が好ましいが、より好ましくは300㎡から1000㎡である。

本発明の化合物は特開昭61-75352号公

ミン

- D-2 2-アミノ-5-ジェチルアミノトルエ ン
- D-3 2-アミノー5-(N-エチル-N-ラ ウリルアミノ)トルエン
- D-4 4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキ シエチル) アミノ) アニリン
- D-5 2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ) アニ
- D-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド) エ チル)-アニリン
- D-7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド
- D-8 N. N-ジメチル-p-フェニレンジア ミン
- D-9 4-アミノー3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン
- D-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-

N-β-エトキシエチルアニリン
D-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチルN-β-ブトキシエチルアニリン

上記pーフェニレンジアミン誘導体のうち特に 好ましくは例示化合物D~5 である。

また、これらのpーフェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、pートルエンスル ホン酸塩などの塩であってもよい。 抜芳香族一級アミン現像主薬の使用量は現像液1 ℓ 当り好ましくは約 0.1g ~約2 0 g、より好ましくは約 0.5 g~約1 0 gの濃度である。

又、カラー現像液には保恒剤として、亜碳酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、 重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ 亜硫酸カリウム等の亜碳酸塩や、カルボニル亜硫 酸付加物を必要に応じて添加することができる。 しかしながら、カラー現像液の発色性向上のため には亜硫酸イオンは実質的に含有しない方が好ま しい。ここでいう"実質的に含有しない"とは、 カラー現像液1 2 当り、亜硫酸ナトリウム換算で

リアミン類、同61-197760号記載のニトロキシラジカル類、同61-186561号、及び61-197419号記載のアルコール類、同61-198987号記載のオキシム類、及び同61-265149号記載の3級アミン類を使用するのが好ましい。

その他保恒剤として、特開昭57-441148

号及び同57-53749号に記載の各種金属類、特開昭59-180588号記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくは P H 9 ~ 1 2、より好ましくは 9 ~ 11.0であり、そのカラー現像液には、その他に既知の現像液成分の化合物を含ませることができる。

上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用

0.58/2以下、好ましくは 0.28/2以下、より好ましくは、全く、含有しないことである。

又、前記カラー現像主薬を直接、保恒する化合 物として、各種ヒドロキシルアミン類、特願昭 6 1-186559号記載のヒドロキサム酸類、同 61-170756号記載のヒドラジン類や、ヒ ドラジド類、同61-188742号及び同61 - 203253号記載のフェノール類、同61-188741号記載のαーヒドロキシケトン類や α-アミノケトン類、及び/又は、同61-18 0616号記載の各種糖類を添加するのが好まし い。又、上記化合物と併用して、特願昭61-1 47823号、同61-166674号、同61 -165621号、同61-164515号、同 61-170789号、及び同61-16815 9号等に記載のモノアミン類、同61-1735 95号、同61-164515号、同61-18 6560号等に記載のジアミン類、同61-16 5621号、及び同61-169789号記載の ポリアミン類、同61-188619号記載のポ

いるのが好ましい。

設街割の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭 以 カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三カリウム、リン酸ニナトリウム、リン酸ニカリウム、ホウ酸 カリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸カリウム、ロボウ酸ナトリウム、の一とドロキシ安息香酸ナトリウム(5ースルホーリーチル酸ナトリウム(5ースルホーリーチル酸ナトリウム(5ースルホーリーチル酸ナトリウム(5ースルホーリーチル酸カリウム(5ースルホーリーチル酸カリウム(5ースルホーリーチル酸カリウム(5ースルホーリーチル酸カリウム(5ースルホーリーチル酸カリウム(5ースルホーリーチル酸カリウム)、 できるなどを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

該緩衝剤のカラー現像液への添加量は、 0.1モル/ ℓ以上であることが好ましく、特に 0.1モル/ ℓ ~ 0.4モル/ ℓ であることが特に好ましい。 その他、カラー現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤として、あるいはカラー現

像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。

キレート剤としては有機酸化合物が好ましく、 例えばアミノポリカルボン酸類、有機ホスホン酸 類、ホスホノカルボン酸類をあげることができる。 以下に具体例を示すがこれらに限定されるもので はない。

エトリロ三酢酸、ジェチレントリアミン五酢酸、ジェチレンジアミン四酢酸、N, N, Nートリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンーN, N, N ローテトラメチレンホスホン酸、トランスノクロパン四酢酸、1・2ージアミカルボンで、カリコール・ロー・リカルボンで、カーとドロキシェチリデンー1・1・ジャスカルののキレレンジアミンーN, N ー ジャンジアミンーN, N ー で 2 種以上併用しても良い・エチレンがは必要に応じて2種以上併用しても良い

国特許第2. 494. 903号、同3. 128. 182号、同4. 230. 796号、同3. 253, 919号、特公昭41-11431号、米国特許第2. 482. 546号、同2. 596. 926号及び同3. 582. 346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3. 128. 183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3. 532. 501号等に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ビラブリドン類、イミダブール類、等を必要に応じて添加することができる。

本発明においては、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、 塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの 如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防 止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、 例えばベンゾトリアゾール、6ーニトロベンズイ ミダゾール、5ーニトロイソインダゾール、5ー メチルベンゾトリアゾール、5ーニトロベンゾト これらのキレート剤の添加量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良い。例えば1 2 当り 0.1g~10 g程度である。

カラー現像液には、必要により任意の現像促進 剤を添加することができる。しかしながら、本発 明のカラー現像液は、公害性、調液性及び色汚染 防止の点で、ベンジルアルコールを実質的に含有 しない場合が好ましい。ここで「実質的に」とは 現像液1 ℓ 当たり2 対以下、好ましくは全く含有 しないことを意味する。

その他現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3、813、247号等に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-4982号のようでは、サストでは、

リアゾール、5 ークロローベンゾトリアゾール、2 ーチアゾリルーベンズィミダゾール、2 ーチア ゾリルメチルーベンズィミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如 き合窒素へテロ環化合物を代表例としてあげるこ とができる。

本発明に使用されるカラー現像液には、螢光増白剤を含有してもよい。螢光増白剤としては、4.4 ージアミノー2.2 ージスルホスチルベン 系化合物が好ましい。添加量は0~5g/l好ましくは0.1g~4g/lである。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリー ホスホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボ ン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。

本発明のカラー現像液の処理温度は20~50 で好ましくは30~45℃である。処理時間は 20秒~5分好ましくは30秒~3分である。標 充量は少ない方が好ましいが、感光材料1㎡当り 100~1500×10分には100~800×10 である。更に好ましくは100×10~400×10であ る.

又、カラー現像浴は必要に応じて2浴以上に分割し、最前浴あるいは最後浴からカラー現像補充液を補充し、現像時間の短縮化や補充量の低減を実施しても良い。

本発明の処理方法はカラー反転処理にも用いうる。本発明ではこのときに用いる黒白現像液として通常知られているカラー写真感光材料の反転処理に用いられる場合第1現像液と呼ばれるものもしくは、黒白感光材料の処理に用いられるものが使用できる。また一般に黒白現像液に添加されるよく知られた各種の添加剤を含有せしめることができる。

代表的な添加剤としては、1-フェニル-3-ヒラゾリドン、メトールおよびハイドロキノンのような現像主策、亜硫酸塩のような保恒剤、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリから成る促進剤、臭化カリウムや、2-メチルベンツイミダゾール、メチルベンツチアゾール等の無機性もしくは、有機性の抑制剤、ポ

等に記載の化合物を用いることもできる。

安定化工程に用いる安定液としては、色素画像を安定化される処理液が用いられる。例えば、pH3~6の報衝能を有する液、アルデヒド(例えば、ホルマリン)を含有した液などを用いることができる。安定液には、必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金鷹化合物、強光増白剤、キレート剤(例えば、1ーヒドロキシエチリデンー1、1ージホスホン酸)、殺菌剤、防ばい剤、硬膜剤、界面活性剤などを用いることができる。

また水洗工程や安定化工程は、多段向波方式が 好ましく、段数としては2~4段が好ましい。補 充量としては単位面積当り前浴からの持込畳の1 ~50倍、好ましくは2~30倍、より好ましく は2~15倍である。

これらの水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては、水道水の他、イオン交換樹脂などによって Ca、Mg濃度を5 mg/ ll 以下に脱イオン処理した水、ハロゲン、紫外線殺菌灯等によ

リリン酸塩のような硬水軟化剤、微量のヨウ化物 や、メルカプト化合物から成る現像抑制剤をあげ ることができる。

本発明の処理方法は、前述した発色現像、漂白、 漂白定着などの処理工程からなっている。ここで、 漂白定着工程の後には、水洗及び安定化などの処理工程を行なうことが一般的に行なわれているが、 漂白定着工程後、実質的な水洗を行なわず安定化 処理を行なう簡便な処理方法を用いることもできる。

水洗工程に用いられる水洗水には、必要に応じて公知の添加剤を含有させることができる。例えば、無機リン酸、アミノポリカルポン酸、有機リン酸等の硬水軟化剤、各種バクテリアや隣の増殖を防止する殺菌剤・防ばい剤(例えば、イソチアソロン、有機塩素系殺菌剤、ベンソトリアゾール等)、乾燥負荷、ムラを防止するための界面活性剤などを用いることができる。または、L. E. West, "Water Quality Criteria", Phot. Sci.and Eng., vol.9, No.6, page 3 4 4 ~ 3 5 9 (1 9 6 5)

り殺菌された水を使用するのが好ましい。

以上の感光材料の各処理工程において、自動現像機による連続処理を行なった場合、落発による処理液の濃縮が起きることがあり、特に処理量が少ない場合や処理液の開口面積が大きい場合に顕著となる。このような処理液の濃縮を補正するため、適当量の水または補正液を補充することが好ましい。

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用若しくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用若しくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルム及びカラー反転ペーパー、直接ポジカラー感光材料等を代表例として挙げることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、リサーチ・ディスクロージャー、vol. 176、item No. 17643、(i)項に記載された方法を用いて調製することができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感 光材料には、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩 臭化銀および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用 いてもよい。

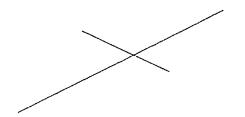
写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八 面体、十四面体のような規則的な結晶を有するいわゆるレギュラー粒子でもよく、また球状などのような変則的な結晶形を持つもの、双晶面などの結晶欠陥を持つものあるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、 0.1ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が1 0ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、狭い分布を有する単分散乳剤でも、あるいは広い分布を有する多分散乳剤でもよい。

また単分散乳剤としては、平均粒子直径が約0.1ミクロンより大きいハロゲン化銀粒子で、その少なくとも約95重量%が平均粒子直径の±40%内にあるような乳剤が代表的である。平均粒子直径が約0.25~2ミクロンであり、少なくとも約95重量%又は数量で少なくとも約95%のハロゲン化銀粒子を平均粒子直径±20%の範囲

通常40モル%以下であり、好ましくは20モル %以下、より好ましくは15モル%以下である。 また、プリント用感光材料には塩化銀、臭化銀が 特に好ましい。

平板状粒子は均一なハロゲン組成からなるものであっても異なるハロゲン組成を有する2以上の相からなるものであってもよい。例えば、沃臭化銀を用いる場合、この沃臭化銀平板状粒子はそれぞれ沃化物含有量の異なる複数の相からなる層状構造を有するものを用いることもできる。特開昭58-113928号あるいは特開昭59-99433号等において、平板状ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成およびハロゲンの粒子内分布の好ましい例が記載されている。



内としたような乳剤を本発明で使用できる。

結晶構造は一機なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなる物でもよく、層状構造をなしていてもよい。これらの乳剤粒子は、英国特許第1、027、146号、米国特許第3、505、068号、同4、444、877号および特別昭60-143331号等に開示されている。また、エピタキンャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤に平板状粒子を用いることによって、増感色素による 色増感効率の向上を含む感度の向上、感度の粒状性の関係の改良、シャープネスの改良、現像進行性の改良、カバリングパワーの向上、クロスオーバーの改善などが達成できる。ここで平板状ハロゲン化銀粒子とは、その直径/厚みの比が5以上のものであり、例えば8を越えるものや5以上8以下のものがある。

高感度感光材料に用いるものには沃臭化銀が特に好ましい。沃臭化銀の場合、沃化銀含有量は、

本発明における平板状ハロゲン化銀粒子の好ましい使用方法としては、リサーチ・ディスクロージャーMa 2 2 5 3 4 (1983年1月)、同Ma 2 5 3 3 0 (1985年5月)に詳細に記述されており、そこでは例えば平板状粒子の厚みと光学的性質の関係に基づいた使用法が開示されている。

 戦されるような常用されるチオエーテル熱成剤を 用いることもできる。あるいは特別昭53-82 408号、同53-144319号に開示されて いるようなチオン化合物を用いることもできる。

ハロゲン化観乳剤は適常は化学的に増感される。 化学増感は最適には、金化合物とチオシアネート 化合物の存在下に、または米国特許第3,857, 711号、同4,266,018号および同4, 054,457号に記載される硫黄含有化合物も しくはハイボ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化 合物などの硫黄含有化合物の存在下に行う。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、 メチン色素類その他によって分光増感されてもよ い。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシア ニン色素、および複合メロシアニン色素に属する 色素である。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。 増感色素とともに、それ自身分光増感作用を

ウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3 - ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤には、 患光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中 のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化さ せるなどの目的で、種々の化合物を含有させるこ とができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾ チアゾリウム類、ニトロイミダゾール類、ニトロ ベンズイミダゾール類、クロロベンズィミダゾー ル類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプト チアゾール類、メルカブトペンゾチアゾール類、 メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチ アジアゾール類、アミノトリアゾール類、ペンゾ トリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、 メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニルー 5-メルカプトテトラゾール) など;メルカプト ピリミジン類;メルカプトトリアジン類;例えば オキサゾリンチオンのようなチオケト化合物:ア ザインデン類、例えばトリアザインデン類、テト

持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に 含んでもよい。

これらの色素などとしては、リサーチ・ディスクロージャー、vol. 1 7 6、 [tem No. 1 7 6 4 3、 IV (1978年12月) に記載されたものを用いうる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を分光増感する際には、乳剤調製のどの段階でも行なうことができる。米国特許第4.183.756号および同4.225.666号では、ハロゲン化銀粒子形成の安定な該の形成以後に分光増感色素を乳剤に添加することにより、写真感度の増加やハロゲン化銀粒子による分光増感色素の吸着の強化などの利点があることが顕示されている。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的でたとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニ

ラアザインデン類(特に 4 ーヒドロキシ置換(1.3.3 a.7)テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類など;ペンゼンチオスルフォン酸、ペンゼンスルフィン酸、ペンゼンスルフィン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD)Mal7643、VI-C~Gに記載された特許に記載されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色(すなわち、イエロー、マゼンタおよびシアン)を発色現像で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述RD17643、VI-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のものを本発明で好ましく使用できる。

本発明に使用できるイエローカブラーとしては、 オイルプロテクト型のアシルアセトアミド系カプ ラーが代表例として挙げられる。その具体例は、

米国特許第2, 407, 210号、同第2, 87 5. 057号および同第3. 265. 506号な どに記載されている。本発明には、二当量イエロ ーカプラーの使用が好ましく、米国特許第3.4 08.194号、同第3.447.928号、同 第3、933、501号および同第4、022. 620号などに記載された酸素原子離脱型のイエ ローカプラーあるいは特公昭55-10739号、 米国特許第4, 401, 752号、同第4, 32 6. 024号、RD18053(1979年4月)、 英国特許第1, 425, 020号、西独出願公開 第2. 219, 917号、同第2, 261, 36 1号、同第2, 329, 587号および同第2, 433、812号などに記載された窒素原子離脱 型のイエローカプラーがその代表例として挙げら れる。αーピパロイルアセトアニリド系カプラー は発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、 一方、αーペンゾイルアセトアニリド系カプラー は高い発色濃度が得られる。

本発明に使用できるマゼンタカブラーとしては、

許第3、369、879号記載のピラゾロベンズィミダゾール類、好ましくは米国特許第3、725、067号に記載されたピラゾロ(5、1-c)(1、2、4)トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24220(1984年6月)に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230(1984年6月)に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色と素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で欧州特許第119、741号に記載のピラゾロ(1、2-b)ピラゾール類は好ましく、欧州特許第119、860号に記載のピラゾロ(1、5-b)(1、2、4)トリアゾールは特に好ま

本発明に使用できるシアンカプラーとしては、 オイルプロテクト型のナフトール系およびフェノ ール系のカプラーがあり、米国特許第2.474. 293号に記載のナフトール系カプラー、好まし くは米国特許第4.052.212号、同第4. 146.396号、同第4.228.233号お

オイルプロテクト型の、インダゾロン系もしくは シアノアセチル系、好ましくは5ーピラゾロン系 およびピラゾロトリアゾール類などピラゾロアゾ ール系のカプラーが挙げられる。5-ピラゾロン 系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくは アシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色 素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表 例は、米国特許第2.311.082号、岡第2. 3 4 3, 7 0 3 号、同第 2, 6 0 0, 7 8 8 号、 同第2.908.573号、周第3.062.6 53号、同第3, 152, 896号および同第3, 936,015号などに記載されている。二当量 の5~ピラゾロン系カプラーの離脱基として、米 国特許第4、310、619号に記載された窒素 原子離脱基または米国特許第4, 351, 897 号に記載されたアリールチオ基が好ましい。また 欧州特許第73、636号に記載のパラスト基を 有する5ーピラゾロン系カプラーは高い発色濃度 が得られる。

ビラゾロアゾール系カプラーとしては、米国特

よび同第4、296、200号に記載された酸素 原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表 例として挙げられる。またフェノール系カプラー の具体例は、米国特許第2,369,929号、 **岡第2.801.171号、同第2.772.1** 62号、同第2、895、826号などに記載さ れている。湿度および温度に対し堅牢なシアンカ ブラーは、本発明で好ましく使用され、その典型 例を挙げると、米国特許第3,772,002号 に記載されたフェノール核のメター位にエチル基 以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカ プラー、米国特許第2, 772, 162号、同第 3. 758. 308号、同第4, 126, 396 号、同第4、334,011号、同第4、327, 173号、西独特許公開第3,329,729号 および特開昭59-166956号などに記載さ れた2、5-ジアシルアミノ置換フェノール系カ ブラーおよび米国特許第3.446.622号、 同第4, 333, 999号、同第4, 451, 5 59号および同第4、427、767号などに記

報された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ 5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カ プラーなどである。

発色色素が適度に拡散性を有するカプラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカプラーは、米国特許第4.366.237号などにマゼンタカプラーの具体例が、また欧州特許第96.570号などにはイエロー、マゼンタもしくはシアンカプラーの具体例が記載されている。

色素形成カプラーおよび上記の特殊カプラーは、 二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー 化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許 第3、451、820号などに記載されている。 ポリマー化マゼンタカプラーの具体例は、米国特 許第4、367、282号などに記載されている。 カップリングに伴って写真的に有用な残禁を放 出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述 のRD17643、M~F項に記載された特許の

本発明に用いられる感光材料は、色カブリ防止 刺もしくは混色防止剤として、ハイドロキノン誘 導体、アミノフェノール誘導体、アミン類、没食 子酸誘導体、カテコール誘導体、アスコルピン酸 誘導体、無星色カプラー、スルホンアミドフェノ ール誘導体などを含有してもよい。

本発明に用いられる感光材料には、公知の退色 防止剤を用いることができる。公知の退色防止剤 としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロ マン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロ マン類、p-アルコキシフェノール類、ピスフェ ノール類を中心としたヒンダードフェノール類、 没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンセン類、 アミノフェノール類、ヒンダートアミン類おび これら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、 アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体 が代象例として挙げられる。

本発明に用いられる感光材料において、現水性コロイド層中に紫外線吸収剤を添加することができる。

カプラーが有用である。

本発明の感光材料には、現像時に画像状に造核 剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体を放 出するカプラーを使用することができる。このよ うな化合物の具体例は、英国特許第2.097. 140号、同第2.131.188号に記載され ている。その他、特開昭60-185950号な どに記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、 欧州特許第173.302A号に記載の超脱後復 色する色素を放出するカプラーなどを使用するこ とができる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散 方法により感光材料中に導入できる。水中油滴分 散法に用いられる高沸点有機溶媒の例は米国特許 第2、322、027号などに記載されている。 また、ラテックス分散法の工程、効果、含浸用の ラテックスの具体例は、米国特許第4、199、 363号、西独特許出願(OLS)第2、541、 274号および同第2、541、230号などに 記載されている。

紫外線吸収剤の典型例はRD24239(19 84年6月)などに記載されている。

本発明に用いられる感光材料は塗布助剤、帯電 防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止および 写真特性改良(たとえば現像促進、硬調化、増感) など種々の目的で一種以上の界面活性剤を含んで およい。

本発明に用いられる感光材料は、フィルター染料として、またはイラジェーションもしくはハレーション防止その他種々の目的のために親水性コロイド層中に水溶性染料を含有してもよい。このような染料として、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、アントラキノン染料、アン染料が好ましく使用され、この他にシアニン染料、アンチンや料も行用である。油溶性染料を水中油滴分散法により乳化して親水性コロイド層に添加することもできる。

本発明に用いられる感光材料において、 親水性 有機コロイド層に写真用カブラーなど親油性の化 合物を導入する方法としては、水中油滴分散法、 ラテックス分散法、固体分散法、アルカリ分散法 など種々の方法を用いることができ、好ましい方 法は導入される化合物の化学構造と物理化学的性 質に応じて適宜選択することができる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれら に限定されるものではない。実施例中の本発明の 化合物は本文中の具体例の番号で表わした。

尚、実施例にて使用した比較化合物の構造は、 以下の通りである。

漂白促進剤

(A)

(米国特許3.748.136号記載の化合物)

(E)

(米国特許3893858号記載の化合物)

(F)

(G)

実施例-1

下號りを施した三酢酸セルロースフィルム支持 体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多 層カラー感光材料Aを作製した。

(感光層の組成)

繁布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については銀の g / 州単位で表した量を、またカプラー、 添加剤およびゼラチンについては g / 州単位で表 (B)

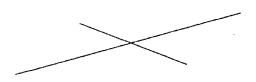
(特公昭54. -12056号記載の化合物)

(C)

(同上)

(D)

(特開昭53-95630号記載の化合物)



した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	0.2
ゼラチン	1.3
E x M - 9	0.06
U V - 1	0.03
U V - 2	0.06
v - 3	0.06
S o 1 v - 1	0 . 1 5
S o I v - 2	0.15
S o I v - 3	0.05
第2層(中間層)	
ゼラチン	1.0
U V - 1	0.03
E x C - 4	0.02
E x F - 1	0.004
S o I v - 1	0.1
S o 1 v - 2	0.1

第3層(低感度赤感乳剂層)

活意化锡雪酮(Agi	4 モル%、均一Agl型、	/厚み比 5.0)	
	相当径の変動係数20%、	, ,, , , ,	建布银量 0.7
板状粒子、直径/厚。	み比 3.0)	ゼラチン	1. 0
<u>!</u>	玄布銀盤 1.2	E x S - 1	3 × 1 0 · 4
沃臭化銀乳剤(Agli	3モル%、均一Agl型、	E x S - 2	2. 3 × 1 0 - 5
球相当径 0.3 µ 、球	相当径の変動係数15%、	E x C - 6	0.11
球形粒子、直径/厚。	み比 1.0)	E x C - 7	0.05
!	左布銀量 0.6	E x C - 4	0.05
ゼラチン	1. 0	S o 1 v - 1	0.05
E x S - 1	4 × 1 0 · 4	S o I v - 3	0.05
E x S - 2	4 × 1 0 - 3	第5層(中間層)	
E x C - 1	0.05	ゼラチン	0.5
E x C - 2	0.50	C p d - 1	0.1
E x C - 3	0.03	S o 1 v - 1	0.05
E x C - 4	0.12	第6層(低感度緑感乳)	料層):
E x C - 5	0.01	沃莫化银乳剤(Ag	14モル%、コアシェル比
第4層(高感度赤感乳剤)	番)		g I 型、球相当径 0.5 μ、
沃臭化銀乳剤(Agl	6 モル%、コアシェル比	球相当径の変動係	数 1 5 %、板状粒子、直径
1:1の内部高Ag	【型、球相当径 0.7μ、	/厚み比 4.0)	
球相当径の変動係数	15%、板状粒子、直径		塗布銀量 0.35
近晚化铝图剂(Да):	3モル%、均一Ag1型、	ガラチン	0.5
	目当径の変動係数25%、		5 × 1 0 · *
球形粒子、直径/厚		E x S - 4	3 × 1 0 - •
	金布銀費 0.20	E x S - 5	1 × 1 0 - *
ゼラチン	1. 0	E x M - 8	0.1
E x S - 3	5 × 1 0 - •	E x M - 9	0.02
E x S - 4	3 × 1 0 · ·	E x Y - 1 1	0.03
E x S - 5	1 × 1 0 · ·	E x C - 2	0.03
E x M - 8	0.4	E x M - 1 4	0.01
E x M - 9	0.07	S o 1 v - 1	0.2
E x M - 1 0	0.02	S o I v - 4	0.01
E x Y - 1 1	0.03	第8層(中間層)	
S o 1 v - 1	0.3	ゼラチン	0.5
S o 1 v - 4	0.05	C p d - 1	0.05
第7層(高感度緑感乳剂原	§)	S o 1 v - 1	0.02
沃奥化银乳剤(Agla	モル%、コアシェル比	第9層(赤磁層に対す	る重層効果のドナー層)
1 : 3 の内部高A g	!型、球相当径 0.7μ 、	沃臭化銀乳剂(Ag	12モル%、コアシェル比
(+) (-) (+) (+) (+) (+) (+) (+) (+) (+) (+) (+			
味相目性の変動係数と	20%、板状粒子、直径	2:1の内部高A	g I 型、球相当径 1.0 u 、

塗布銀量

0.8 /厚み比 6.0)

· 特開昭 64-29843 (19)

塗布銀量 0.35
 沃奥化銀乳剤(Agl2モル%、コアシェル比1:1の内部高Agl型、球相当径 0.4μ、
 球相当径の変動係数20%、板状粒子、直径/アみ比6.0)

							塗布	銀量		0.	2	: (0
	f.	ラ	チ	ン						().	;	5
	E	x	s	_	3				8	× 1	0	-	٠
	E	x	Y	-	1	3				0.	1		ı
	Ε	x	М	-	1	2				0.	0	:	3
	Ε	x	М	_	1	4				0.	1	(0
	s	0	ı	v	-	1				0.	2		0
Ą	1	0	曆	(1	エローフィ	ルタ	一層)					
	黄	色	J	u	1	ド銀				0.	0	!	5
	Æ	ラ	チ	ン						() .	;	5
	С	P	d	-	2					0.	1	;	3
	s	0	ı	v	_	1				Ο.	1	;	3
	С	P	d	-	1					0.	l	(0

第11層(低感度脅感乳剤層) 沃奥化銀乳剤(Ag14.5モル%、均一Ag1型、

ゼラチン 0.5 E x S - 6 1 × 1 0 - * E x Y - 1 5 0.20 $E \times Y - 1 3$ 0.01 S o 1 v - 1 0.10 第13層(第1保護層) ゼラチン 0.8 U V - 4 0.1 U V - 5 0.15 S o 1 v - 10.01 S o 1 v - 2 0.01

第14階(第2保護層)

微粒子臭化镊乳剤(Ag [2モル%、均一Ag「型、球相当径0.07μ) 0.5ゼラチン 0.45

ポリメチルメタクリレート粒子

置径 1.5 u 0.2 H-1 0.4 Cpd-5 0.5 Cpd-6 0.5 球相当径 0.7μ、球相当径の変動係数 1 5 %、 板状粒子、直径/厚み比 7.0)

塗布銀量 0.3

沃臭化銀乳剤(Agl3モル%、均一Agl型、 球相当径 0.3μ、球相当径の変動係数25%、 板状粒子、直径/厚み比7.0)

	塗布銀畳	0 . 1 5
ゼラチン		0.5
E x S - 6		2 × 1 0 -4
E x C - 1 6		0.05
E x C - 2		0.10
E x C - 3		0.02
E x Y - 1 3		0.07
E x Y - 1 5		1. 0
S o 1 v - 1		0.20

第12層(高感度青感乳剂器)

沃臭化銀乳剤(Ag [10モル%、内部高Ag [型、球相当径 1.0μ、球相当径の変動係数25%、多重双晶板状粒子、直径/厚み比 2.0) 繁布銀量 0.5

各層には上記の成分の他に乳剤の安定化剤 Cpd-3 (0.04g/ml) 界面活性剤Cpd-4 (0.02g/ml) を塗布助剤として添加した。

U V - 1

U V - 2

U V - 3

U V - 4

Ů V − 5

$$\frac{C_z H_z}{C_z H_z} N \cdot CH = CH - CH \cdot C \left(\frac{COOR}{SO_z} \right)$$

Solv-1 リン酸トリクレジル

Solv-2 フタル酸ジブチル

S o I v - 3

S o 1 v - 4

C p d - 5

C p d - 6

E x C - 1

E x C - 2

C p d - 1

C p d - 2

C p d - 3

R = C.R.,

C p d - 4

E x C - 3

E x C - 4

E x C - 6

E x C - 9

E x C - 1 0

E x C - 7

E x C - 8

E x C - 1 1

E x M - 1 2

E x Y - 1 3

E x Y - 1 4

E x S - 1

E x S - 2

E x S - 3

E x Y - 1 5

E x C - 1 6

E x S - 4

E x S - 5

 $E \times S - 6$

H - 1

E x F - 1

以上の様にして作製した試料に色温度4800°K の光源で10CMSの露光を与え、以下に示す処 理工程及び処理液にて処理を行なった。尚、漂白 液は表-1の各促進剤を加えたもの及び何も加え ないものをそれぞれ用いた。

処理工程

I	程	処理時間	温度				
発色	現像	2分30秒	40 °C				
凚	自	1分30秒	40℃				
定	若	2分30秒	40℃				
水	洗	1分30秒	40℃				
安	定	30 to	40℃				
乾	爆	1 分	60℃				

アンモニア水			7.	0	æl
硝酸アンモニウム		1	0.	0	g
臭化アンモニウム	1	0	0.	0	g
漂白促進剤(表1)					
水を加えて				1	L
рН			6.	0	

(定着液)

トリウム塩

エチレンジアミン四酢酸二ナ

亜硫酸ナトリウム		4.	0 g
チオ硫酸アンモニウム水溶液			
(70% w/v)	1 7	5.	0 🛋
重亜硫酸ナトリウム		4.	6 g
水を加えて		1.	0 2
р Н		6.	6
(安定液)			

2.0 g

	P	H													6	6	
(安	È	液)													
	水	ル	7	ij	ン	(3	7	%	w	/	v)		2	0	ゼ
	#	IJ	*	#	シ	ı	ታ	レ	ン	-	p	-	ŧ				
		į	,	=	ル	7	ı	=	ル	ı	-	テ	ル				
		(平	均	重	合	庋	1	0)					0	3	g

〈発色現像液〉

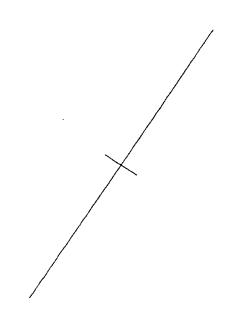
the area of the first the same of the same			_	
ジエチレントリアミン五酢酸		1.	0	g
1 -ヒドロキシエチリデン-				
1, 1ージホスホン酸		2 .	0	g
亜硫酸ナトリウム		4.	0	g
炭酸カリウム	3	0.	0	g
臭化カリウム		1.	4	g
沃化カリウム		1.	3	ng
硫酸ヒドロキシアミン		2.	4	g
4 - (N-I + ν - N - β -				
ヒドロキシエチルアミノ)				
- 2 -メチルアニリン硫酸				
塩		5.	0	8
水を加えて			1	l
р Н	1	0.	2	0
(漂白液)				
エチレンジアミン四酢酸第二		•		
鉄アンモニウム 2 水塩		1 2	0	g
エチレンジアミン四酢酸二ナ				
トリウム塩	1	0.	0	g

水を加えて

1. 0 L

尚、漂白液には表-1に記載した化合物を添加 し、それぞれの課白促進能を残留銀量の値で比較 した。残留銀量は螢光X線分析により求めた。

結果を表一1に示した。



*添加量5×10⁻³mol/ℓ

処理地	漂白促進剂。	残留银量(μg/cd)	残留银量の低下 (無添加との差:μs/cnl)	
1	_	21.5	_	比較例
2	(A)	20.2	1.3	,
3	(B)	2 0 . 5	1.0	
4	(C)	21.0	0.5	*
5	(1)	4.2	17.3	本発明
6	(2)	4.5	17.0	. "
7	(8)	4.1	17.4	~
8	(12)	5.8	15.7	•
9	(15)	6.1	15.4	•
10	(18)	6.5	15.0	•
11	(20)	4.7	16.8	

表-1からわかるように本発明の化合物を漂白促進剤として用いると、迅速な脱級処理が可能となる。

実施例-2

実施例-1の源白液を以下の処方に変えた他は 全く同様のテストを行なったところ、同様な結果 が得られた。

(漂白液)

10	, 63	πx	,																	
ı		3	-	ジ	7	ì	,	ブ	<u> </u>	バ	ン	四								
	ā	鮫	第	2	鉄	7	ン	Æ	=	ゥ	٨	塩					3	0	g	
1	チ	レ	ン	ジ	7	š	ン	29	ā	酸	第	=								
	跌	7	ン	ŧ	=	ゥ	٨	=	*	塩							9	0	g	
I	. .	レ	ン	ジ	ア	ĕ	ン	29	酢	酿	=	ナ								
	۲	ij	ゥ	4	塩										1	0		0	g	
7	ン	Æ	=	7	水	(2	7	%)						7		0	ᆏ	
ű	魰	7	ン	ŧ	=	ゥ	<u>,</u>								1	0		0	g	
奥	化	7	ン	ŧ	=	ゥ	4							1	0	0		0	g	
G.	自	Œ	進	抲	(丧	. 1	Ø	各	化	合	物	及	び	無	搭	加)		
*	を	加	Ł	τ														1	l	
Р	Н																5		5	
足旋	84		3																	

実施例-1で作製した感光材料Aを実施例-1 と同様の露光を与え、下記に示す処理工程及び処 理液にて処理を行なった。 尚、漂白定着液は表ー 2 の各化合物を添加したもの及び何も添加しない ものをそれぞれ用いた。

処理工程

工程	処理時間	温度
発色現像	2分30秒	40℃
课白定着	2分	40℃
水洗	1分30秒	40℃
乾 燥	1 分	60℃
6 田 (15) 10 11 11 11 11 11 11		

(発色現像液)

実施例-1と同じ

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸第二

鉄アンモニウム二水塩

エチレンジアミン四酢酸二ナ

トリウム塩 亜硫酸ナトリウム 9.0g

60.0g

チオ硫酸アンモニウム水溶液

(70% w/v)

2 4 0 🛥

漂白促進剤(表-2)

水を加えて

1.0 £

рΗ

6.5

(水洗水)

ポリオキシエチレン-p-モ

ノノニルフェニルエーテル

(平均重合度 1 0) 0 , 3 g

蒸留水を加えて

1 2

処理後、各試料の残留銀量を螢光X線分析法に

て測定した。

結果を表-2に示した。

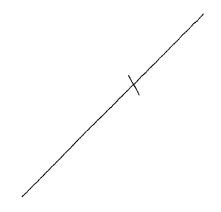


表 - 2 ·

*添加量 5 × 10⁻² 1/ £

処理Na	漂白促進剤"	残留銀量(μg/cal)	残留銀量の低下 (無添加との差: μg/cml)	
12	_	22.4	_	比較例
13	(A)	20.9	1.5	•
14	(B)	21.2	1.2	•
15	(C)	21.4	1.0	•
16	(1)	3.1	19.4	本発明
17	(4)	3.1	19.3	,
18	(8)	3.0	19.4	,
19	(12)	4.2	18.2	•
20	(15)	4.8	17.6	,
21	(18)	4.5	17.9	•
22	(20)	3.4	19.0	•

アンモニア水(27%)を用いてpH調整

実施例-3において漂白定着液に使用した漂白 促進剤の種類及び添加量を変えた以外は全く同様

のテストを行なった。それぞれに、使用した漂白 促進剤の種類、添加量及び残留銀量は表-3に示

1 2

表 ~ 2 からわかるように本発明の化合物を用いると漂白定者工程における脱銀を署しく促進できる。

また、実施例-1の表-1との比較からわかるように、本発明の化合物による促進効果(促進剂無添加に対する残留観量の低下)は漂白定着液に用いた場合の方が漂白液で使用した場合よりも大きい。

実施例-4

実施例-3において、漂白定着液を以下の処方 に変えた他は全く同様のテストを行なったところ、 同様な結果が得られた。

(漂白定者液)

ジェチレントリアミン五酢酸

第二鉄アンモニウム塩

60.0g

ジエチレントリアミン五酢酸

5.0g

亜硫酸ナトリウム

12.0g

チオ硫酸アンモニウム水溶液

(70%w/v)

2 4 0 =

漂白促進剤(妻-2の各化合物及び無添加)

なくても効果は小さくなる。

実施例-6

水を加えて

ρН

実施例-5

した.

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持 体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布 して多層カラー感光材料Bを作製した。

(感光層組成)

各成分に対応する数字は、g / nf単位で表わした塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀 | モルに対する塗布量をモル単位で示す。

(試料B)

第1層;ハレーション防止層

黒色コロイド銀

銀 0.18

ゼラチン

0.40

第2層;中間層

2. 5ージーt-ペンタデシ

ルハイドロキノン

0.18

E X - 1

0.07

EX-3

0.02

表 - 3

44. J					
λη 198 M-	漢白促		柯	残留銀畳	
処理Na	種類	添加量(mol/ℓ)	溶解性 *	(# g/cmi)	
12	-	_	-	22.4	
23	(4)	5 × 1 0 - •	0	21.8	
24	-	1.5×10-	0	15.6	
25	•	5 × 1 0 - 5	0	14.0	
26	•	1.5×10-4	Δ	13.0	
27		5 × 1 0 - 4	×	10.6	
28	-	1.5 × 1 0 - 3	0	5.2	
29	~	5 × 1 0 - 3	0	3.0	
30	•	1.5×10 ⁻²	0	5.5	
31	•	5 × 1 0 - a	Δ	14.0	
32		1.5×10-1	×	20.0	

* 〇:漂白定着液(4.0°C)に溶解

△:不溶分少々あり

×: 🗸 多量あり

 表 - 3 からわかるように本発明の化合物は1.
 5 × 1 0 - 3 ~ 1. 5 × 1 0 - 3 mol / Lの添加量で 最も残留銀量が少なくなり、これより多くても少

特開昭64-29843 (27)

			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
E X - 1 2	0.002	平板状ヨウ臭化銀乳	剤(ヨウ化銀10モル%、平
U - 1	0.06	. 均粒径 0.7μ、平	均アスペクト比 5.5、平均
U - 2	0.08	厚み 0.2μ)	銀 1.0
U - 3	0.10	增感色素[5. 1 × 1 0 - 5
H B S - 1	0.10	增感色素Ⅱ	1. 4 × 1 0 - 5
H B S - 2	0.02	增感色素皿	2.3×10^{-4}
ゼラチン	1.04	增感色素Ⅳ	3. 0 × 1 0 · s
第3層(第1赤感乳剤	曆)	E X - 2	0.400
単分散ヨウ臭化銀乳	剤(ヨウ化银6モル%、平	E X - 3	0.050
均粒径 0.6 μ、粒	径に関する変動係数0.15)	E X - 1 0	0.015
	银 0.55	ゼラチン	1.30
增感色素 1	6. 9 × 1 0 ^{- s}	第5層(第3赤感乳剤	酒)
增感色素Ⅱ	1.8×10 ⁻⁵	ヨウ臭化級乳剤(ヨ	ウ化银16モル%、平均粒
增感色素皿	3 . 1 × 1 0 -4	径 1.1 μ)	銀1.60
增感色素Ⅳ	4. 0 × 1 0 - s	增感色素IX	5. 4 × 1 0 - 5
E X - 2	0.350	增感色素Ⅱ	1. 4 × 1 0 - 5
H B S - 1	0.005	增感色素皿	2. 4 × 1 0 - 4
E X - 1 0	0.020	增感色素Ⅳ	3. 1 × 1 0 - s
ゼラチン	1. 20	E X - 3	0.240
第4層(第2赤感乳剤	曆)	E X - 4	0.120
H B S - 1	0.22	H B S - 4	0.010
H B S - 2	0.10	ゼラチン	0.75
ゼラチン	1.63	第8層(第2級感乳剤	
第6層(中間層)			荊(ヨウ化銀9モル%、平
E X - 5	0.040	均粒径 0.7μ、粒	径に関する変動係数0.18)
H B S - 1	0.020		銀 0.80
E X - 1 2	0.004	增感色素 V	2. 1×10-3
ゼラチン	0.80	增感色素 VI	7. 0 × 1 0 - 3
第7層(第1級感乳剤		增感色素Ⅵ	2. 6 × 1 0 - 4
	剤(ヨウ化銀6モル%、平	E X - 6	0.180
	均アスペクト比 6.0、平均	E X - 8	0.010
厚み0.15)	銀 0.40	E X - 1	0.008
增感色素V	3. 0 × 1 0 - 3	E X - 7	0.012
增感色素 VI	1. 0 × 1 0 · ·	H B S - 1	0.160
增感色素VI	3. 8 × 1 0 · 4	H B S - 4	0.008
E X - 6	0.260	ゼラチン	1. 10
E X - 1	0.021	第9層(第3級感乳剂	
E X - 7	0.030	ョウ臭化銀乳剤(ヨ	ウ化銀12モル%、平均粒
E X - 8	0.025	径 1.0 μ)	段 1.2
H B S - 1	0.100	增感色素Ⅴ	3. 5 × 1 0 - 3

特開昭64-29843 (28)

		7.3.11.1	-40. 200.0 (20)
增盛色素VI	8. 0 × 1 0 - 1	H B S - 1	0.28
增感色素VI	3.0×10^{-4}	ゼラチン	1.28
E X - 6	0.065	第12層(第2脅感乳和	1766)
E X - 1 1	0.030	単分散ヨウ臭化銀乳剤](ヨウ化銀10モル%、
E X - 1	0.025	平均粒径 0.8μ、粒	1径に関する変動係数0.16)
H B S - 1	0.25		級 0.45
H B S - 2	0.10	增感色素層	2.1×10^{-4}
ゼラチン	1.74	B X - 9	0.20
第10層(イエローフィ	ルター層)	E X - 1 0	0.015
黄色コロイド銀	銀 0.05	H B S - 1	0.03
E X - 5	0.08	ゼラチン	0.46
H B S - 3	0.03	第13階(第3骨感乳剤	(暦)
ゼラチン	0.95	ヨウ臭化銀乳剤(ヨウ	化銀14モル%、平均粒
第11層(第1青感乳和	 酒)	径 1.3 μ)	銀 0.77
平板状ヨウ臭化銀乳剤	月(ヨウ化銀6モル%、平	增感色素VII	2. 2 × 1 0 -4
均粒径 0.6μ、平均	アスペクト比 5.7、平均	E X - 9	0.20
厚み0.15)	級 0.24	H B S - 1	0.07
增感色素VII	3 . 5 × 1 0 -4	ゼラチン	0.69
E X - 9	0.85	第14層(第1保護層)	
E X - 8	0.12	ヨウ臭化鍛乳剤(ヨウ	1化銀1モル%、平均粒径
0.07 μ)	22₹ 0 .5	EX-3;実施例1の	PExC-4に同じ

0.07 μ)	£28, 0.5
U - 4	0, 11
U - 5	0.17
H B S - 1	0.90
ゼラチン	1.00

第15層(第2保護層)

ポリメチルアクリレート粒子

(直径約 1.5 µ m)	0.	5 4	i
S - 1	0.	1 5	j
S - 2	0.	0 5	,
ゼラチン	0.	7 2	?

各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤H

- 1 や界面活性剤を添加した。

U-1:実施例1のUV-1に同じ

U-2;実施例1のUV-2に同じ

U-3:実施例1のUV-3に同じ

U-4:実施例1のUV-4に同じ

U-5:実施例1のUV-5に同じ

EX-1;実施例1のExC-9に同じ

EX-2:実施例1のExC-2に同じ

EX-4:実施例1のExC-7に同じ

EX-5;実施例1のCpd-1に同じ

EX-6;実施例1のExC-8に同じ

但し平均分子量は30、000

EX-7;実施例1のExM-12に同じ

EX-8:実施例1のExY-13に同じ

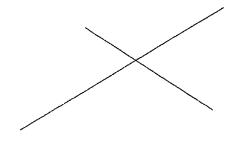
EX-9; 実施例1のExY-15に同じ

EX-10; 実施例1のExC-16と同じ。

但しR = S C H C O O C H , сн,

EX-11; 実施例 L の E x C - 9 に 同じ

但しR = H



E X - 1 2

S-1:実施例1のCpd-5に同じ

S-2:実施例1のCpd-5に同じ

HBS-1; トリクレジルフォスフェート

HBS-2: ジプチルフタレート

H B S — 3 ; ビス (2 ーエチルエキシル) フタレ

HBS-4;実施例1のSolv-4に同じ

H-1:実施例1のH-1に同じ

IV

٧

VI

增感色素

CH₂C - CH₂C - CH₃C - CH₄C - CH₂C - CH₃C - CH

П

V

V

IX

以上の様にして作製した試料に色温度4800°K の光源を用いて 2.5 CMSの露光を与え、以下に 示す処理工程及び処理液にて処理を行なった。尚、 漂白液及び漂白定着液は表-2の各促進剤をそれ ぞれ5×10-3mol/&添加した。実施例-3と 同様の脱銀テストを行なったところ同様な結果が 得られた。

処理	工程
----	----

I	程	処理時間	温度
発色	現像	2分30秒	40℃
課	Ė	30₺	38℃
漂白	定着	1 /)	38℃
水	诜	1分	38℃
安	定	30₺	38℃
欽	燥	1 分	. 60 ℃

(発色現像液)

実施例-1と同じ

〈漂白液〉

エチレンジアミン四酢酸第二

鉄アンモニウム二水塩 120.0g エチレンジアミン四酢酸ニナ

トリウム塩		ì	0.	0 g
臭化アンモニウム	1	0	0.	0 g
硝酸アンモニウム		1	0.	0 g
アンモニア水(27%)		1	5.	0 🚅
水を加えて			1.	0 2
р Н			6.	3

〈漂白定着液〉

エチレンジアミン四酢酸第二				
鉄アンモニウム二水塩		5	0.	0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナ				
トリウム塩			5.	0 g
亜硫酸ナトリウム		ı	2.	0 g
チオ硫酸アンモニウム水溶液				
(70%w/v)	2	4	0.	0 🛋
アンモニア水(27%)			6.	0 m t
水を加えて			1.	0 <i>l</i>
рН			7.	2

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム

アンドハース社製アンパーライト!R-120B) ラー感光材料Cを作製した。 と、OH型アニオン交換樹脂(同アンパーライト 1R-400)を充塡した混床式カラムに適水し てカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg ✓ ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール 酸ナトリウム20 以/ &と硫酸ナトリウム0.15g /ℓを添加した。

この液のp H は 6.5- 7.5の範囲にあった。

2.0 ≈

(安定液)

ポルマリン(37%)

ポリオキシエチレンーp-モ ノノニルフェニルエーテル

(平均重合度 10)

0.3 в

エチレンジアミン四酢酸二ナ

トリウム塩 0.05 в 水を加えて 1.06

рΗ 5.0 - 8.0

実施例 - 7

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持 体上に、下記のような組成の各層よりなる多層カ

第1周:ハレーション防止層

黒色コロイド銀 0. 25 g/nf 紫外線吸収剤 U-1 0. 1 g / m² 第外線吸収剤 U-2 0. 1 g/m 高沸点有機溶媒 0 1 1 - 1

ゼラチン 1.9 g ∕ п

第2層:中間層-1

CpdD 1 0 mg / กใ 高沸点有機溶媒 〇i13 40 ฒร ∕กใ ゼラチン 0. 4 g/m

第3層:中間順一2

ゼラチン

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

(平均粒径0.06 µ、Agl含量1モル%)

銀量 0.05g/㎡ 0.48/ml

第4層:第1赤感乳剂層

増感色素S−1およびS−2で分光増感された 沃思化銀乳剤(平均粒径 0.2μでAR!含量 5 モル%の単分散立方体と平均粒径 0.1 4 で

特開昭64-29843 (31)

		· Trimini	104 20040 (31)
Agl含量5モルタ	6の単分散立方体の1対1		銀量 0.4g/㎡
の混合物)	銀量 0.4g/㎡	カプラー C-3	0.7g/m²
カプラー C-1	0.2 g / nł	ゼラチン	1. 1 g ∕ π ²
c – 2	0.05g/m²	第7層:中間層-3	
高沸点有機溶媒 〇 i	1 1 − 1 0.1 ∞ / π	染料 D-1	0. 02 g ∕ ㎡
ゼラチン	0.8 g / m²	ゼラチン	0.6g/nt
第 5 層:第 2 赤感乳剂局	Í	第 8 曆 : 中間曆 4	
増感色素 S−1および	『S−2で分光増感された	表面をかぶらせた微粒子	沃臭化銀乳剤
沃臭化银乳剂(平均	育粒径 0.3μのAg[含量	(平均粒径0.06μ、A	g 【含量 1 モル%)
4モル%の単分散ご	Z方体乳剤)		銀量 0.05g╱㎡
	銀畳 0,4g/㎡	化合物 CpdA	0. 2 g ∕ п ื
カプラー C-1	0.2g/m²	ゼラチン	1. О в ∕ пі́
C - 3	0.2g/ml	第 9 曆:第1 緑感乳剤層	
· C - 2	0.05g/mf	増感色素S-3およびS	- 4 で分光増感された
高沸点有機溶媒 〇 1	$1-1$ 0. $1 \infty / m$	· 沃奥化银乳剂(平均粒	径 0.2 u、Agl含量
ゼラチン	0.8 в / пі	5 モル%の単分散立方	体と平均粒径 0.1μ、
第6層:第3赤感乳剤層	i	AgI含量5モル%の	単分散立方体の1:1
増感色素S-1および	「S-2で分光増感された。	の混合物)	銀量 0.5g╱㎡
沃奥化银乳剂(平均	月粒径 0.4μのAgI含量	カプラー C-4	0.3 g/m²
2 モル%の単分散立	(方体)	化合物 CpdB	0.03 g/m²
ゼラチン	0.5g/mt	第13層:黄色フィルター	HE .
第10層:第2緑盛乳剤	1 Ali	黄色コロイド級	0. 1 g / m²
増感色素S−3および	S-4を含有する沃臭化	化合物 CpdA	0.01g/m
银乳剂(平均粒径().4μのAgI含量5モル	ゼラチン	1.1 g/m²
%の単分散立方体)		第14層:第1青感乳剂層	
	銀量 0.4g/㎡	増感色素S-5およびS	- 6を含有する沃臭化
カプラー C-4	0.3 g/m²	银乳剂(平均粒径 0.2	μ、ΑgI含量3モル
化合物 CpdB	0.03g/m²	%の単分散立方体乳剤	と平均粒径 0.1 µ、A
ゼラチン	0.6g∕πt	gl含量3モル%の単	分散立方体乳剤との1
第11層:第3級感乳剂	馬	: 1 混合物)	限量 0.6g/㎡
増感色素 S - 3 および	S-4を含有する沃臭化	カプラー C-5	0 . 6 g / m²
銀乳剤(平均粒径().5μ、アスペクト比5の	ゼラチン	0.8g/m²
A g I 含量 2 モル%	の平板状乳剤)	第15層:第2青感乳剂層	
	銀量 0.5g/m²	・ 増感色素 S - 7 および S	- 8を含有する沃奥化
カプラー C-4	0.8 g/m²	銀乳剤(平均粒径 0.5	
化合物 CpdB	0.08g/m²	A g l 含量 2 モル%の	平板状乳剤)
ゼラチン	l. 0 g ∕ πt		跟量 0.4g/㎡
第12層:中間層-5			0.3g/m²
染料 D−2	0.05g/nf	C - 6	0.3g/m²
ゼラチン	0 . 6 g ∕.πt	ゼラチン	0.9 g / m²
		·	

特開昭64-29843 (32)

第16屆:第3青感乳剤層

増感色素S-7およびS-8を含有する沃臭化 銀乳剤(平均粒径 1.0μ、アスペクト比7の Ag「含量2モル%の平板状乳剤)

> 銀畳 0.4 в / пі

カプラー C-6

0.7 g/mi

ゼラチン

1.2 g/ml

第17層:第1保護層

紫外線吸収剂 U-1

0.04g/m²

U - 3

0.03 g/п

U - 4

0.03 g/п

U - 5

0.05g/mi

U - 6

0.05g/m

化合物 CpdC

0.8g/m²

染料 D−3

0.05 g/п

ゼラチン

0.7 g/п

第18層:第2保護層

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

(平均粒径0.06μ、AgI含量1モル%)

. 銀畳 0.18/㎡

ポリメチルメタクリレート粒子

(平均粒径 1.5 u) 0. 1 g/㎡

メチルメタクリレートとアクリ

ル酸の4:6の共重合体(平

均粒径 1.5μ)

0. 1 g / nt

シリコンオイル

0.03g/m²

フッ素含有界面活性剤 W-1 3g/㎡

ゼラチン

0.8 g/m

各層には、上記組成物の他にゼラチン硬化剤H - 1 および界面活性剤を抵加した。

C - 1

R-C.H., R.-R.--C.H., (t)

C-2;上記C-1と同じ。

但しR = C, H,

C-3;上記C-1と同じ。

但し、R = C::H:s,R:= H, R:=CN

C - 4

C - 5

C - 6

0 i 1 - 1 フタル酸ジプチル

O i 1 - 2 リン酸トリクレジル

011-3

Cpd A

Cpd C

実施例1のCpd-6に同じ。

Cpd D

S - 1

S - 2

U - 1

U - 2

U-3 ; 実施例1のUV-1に同じ。

U-4 : 実施例1のUV-2に同じ。

U-5 ; 実施例 I の U V - 5 と同じ。 但 U R = C_{1.2} H_{2.5}

U-6 ;実施例1のUV-5に同じ。

S - 4

S = ii

s - 6

D - 1

D - 2

D - 3

第二水洗(1) 1分

H - 1;

実施例1のH-1に同じ、

以上のようにして作製したハロゲン化銀カラー 写真感光材料 C を、色温度 4 8 0 0 ° K の光源で 10 CMSの露光をした後、以下の工程に従い処理 した。尚、漂白定着液には表-4に記載の漂白促 進剤を使用し、それぞれの脱銀促進性を比較した。

処理工程

工程	時間	温度
第一現像	6 5)	38℃
第一水洗	45秒	38 *
反 粒	45 -	38 ~
発色現像	6分	38 -
漂白定着	4 -	38 ~

第二水洗(2) 1 -38 # 25 -2 -50 -各処理液の組成は、以下の通りであった。 〈第一現像液〉 =FJD-N,N,N-FJメチレンホスホン酸・五ナ

38℃

トリウム塩 2. 0 g 亜硫酸ナトリウム 3 0 g ハイドロキノン・モノスルホ

ン酸カリウム 2 0 g 炭酸カリウム 3 3 g

1-フェニルー4-メチルー 4-ヒドロキシメチルー3

ーピラゾリドン 臭化カリウム チオシアン酸カリウム ヨウ化カリウム 水を加えて

ρН

pHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

(第一水洗液)

エチレンジアミンテトラメチ

レンホスホン酸 2. 0 g リン酸ニナトリウム 5.0g 水を加えて 1.02 рΗ 7.00

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

(反転液)

水酢醇

ニトリローN、N、Nートリ

メチレンホスホン酸・五ナ

トリウム塩 塩化第一スズ・二水塩 pーアミノフェノール

9.60

0. lg

水酸化ナトリウム 8 g 15 🕊

水を加えて 1.02 6.00

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

2.0g

2.5g

1. 2 g

2.0 🗝

1.02

(発色現像液)

= F " D - N . N . N - F " メチレンホスホン酸・五ナ トリウム塩 2.0 в 亜硫酸ナトリウム 7.0g リン酸三ナトリウム・十二水 3 6 g 臭化カリウム 1. 0 g ヨウ化カリウム 90 ng 水酸化ナトリウム 3.0g

N-IFN-N-(B-JF)

ンスルホンアミドエチル)

- 3 - メチルー 4 - アミノ

3, 6-9 + 7 + 0 + 0 + 1

アニリン硫酸塩

8 -ジオール

シトラジン酸

水を加えて 1.0 £

ρН

11.80 PHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

(源白定着液)

エチレンジアミン四酢酸第二 鉄・アンモニウム・二水塩 80 g エチレンジアミン四酢酸・二 ナトリウム・二水塩 5.0g チオ硫酸アンモニウム (70%w/v) 240 = 4 亜硫酸ナトリウム 漢白促進剤(製-4) 水を加えて рΗ 6.60

pHは、塩酸又はアンモニア水で調整した。

(第二水洗液)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム アンドハース社製アンパーライトIR-120B). と、OH型アニオン交換樹脂(同アンパーライト IR-400)を充壌した混床式カラムに通水し てカルシウム及びマグネシウムイオン湿度を3 昭 **/ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール** 酸ナトリウム20 略/ 2と硫酸ナトリウム0.15g

/ℓを添加した。この液のpHは 6.5~ 7.5の範 囲にある。

(安定液)

ホルマリン (3 7 % w / v) 5. 0 ≠

1.5 g

1 1 g

1.0g

ポリオキシエチレンーp-モ

ノノニルフェニルエーテル

(平均重合度10)

0.5 **=**

水を加えて

1.02

рН

調整せず

0-3mol/	5加量 5×1	-4 * è	表 -
	残留銀量 (u g/cal)	读白促進剂*	処理Na
比較例	52.0	_	33
,	50.3	(A)	34
•	51.8	(B)	35
,	50.9	(C)	36
本発明	7.3	(2)	37
,	7.0	(5)	38
•	6.9	(9)	39
,	7.4	(11)	40

各処理を行なった試料の残留銀量を發光X線法 で測定した。結果は表ー4の通りで、反転カラー フィルムの課白定着処理においても本発明の化合 物は大きな漂白促進能を示した。

実施例-8

以下の処理工程及び処理液を用いた他は実施例 - 7と全く同様のテストを行なった。

処理	工程	時間	温度
第一	現像	6 3)	38℃
第一	水洗	45₺	•
反	€ž.	45 ₺	~
発色	現像	6分	~
譯白	促進	45₺	-
课	Ė	1 /)	•
第二	水洗	45₺	•
定	着	3 /)	•
第三	水洗	2 分	•
安	定	1 🕏	•
贬	燥	2 5)	50℃

(第一現像液)

(第一水洗液)

《反転液》

(発色現像)

(定着液)

(安定液)

以上、実施例-7と同

〈第二水洗液〉及び〈第三水洗液〉は実施例-7

の(第二水洗液)と同

(漂白促進液)

エチレンジアミン四酢酸二ナ

トリウム塩

3.0 g

漢白促進剤(表-5記載の各化合物).

水を加えて	1. 0 £	
p H	4.5	
(课白液)		
過硫酸カリウム	3 3 в	
塩化ナトリウム	1 8 g	
リン酸一ナトリウム	7.0g	
リン酸(85%)	14.7g	
水を加えて	· 1.0 @	

ランニング処理に先だち(調液直後)、実施例 -1と同様の方法で脱級性を評価した。

表一6 処理工程

工程	処理時間	処理温度	タンケ 容量	補充量*
発色現像	2.30 8	40℃	8 2	45≠
源白定着①	1分20秒	40°C	4 2 4	2 段向流方式
源白定着②	4085	40°C	2 2-	25 ≈4
水洗①	40₺	40°C	2 24	2段向流水洗
水 洗 ②	1分00秒	35 T	4 2 -	20 = €
安 定	40 秒	35℃	2 2	20 ≠

★感光材料35m/m巾1m長さ当り

上記処理工程において、漂白定者①、②及び水洗①、②は②から①への向渡方式とした。次に用いた各処理液の組成を示す。

(発色現像液)

母液(g) 補充液(g)

ジェチレントリアミン

五酢酸

1.0 1.1

рΗ

2.3

枯果を表-5に示した。

表 - 5

◆添加量 5 × 10⁻³ mol/ℓ

処理Na	源白促進剂*	残留级量 (μg/cmi)	
41	_	103.5	比較例
42	(A)	103.6	
43	(B)	103.2	•
44	(C)	103.1	•
45	(2)	9.2	本発明
46	(5)	8.1	~

表-5からわかるように、本発明の化合物は過 硫酸源白液を用いた処理においても大きな漂白促 進能を示した。

実施例-9

実施例-1で作製した感光材料Aを35m/m 市に切断し、1SO100の条件で像踏光を与え た後、下記の処理工程及び処理液にて各議白定者 液についてそれぞれ別々にランニング処理を行な った。

1 ーヒドロキシエチリ

デンー1,1-ジホ

スホン酸	2.0	2.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	32.0
臭化カリウム	1.4	0.7
沃化カリウム	1.3 mg	-
ヒドロキシアミン硫酸		
塩 .	2.4	2.6
4 - (N-エチル-N		
-β- ヒドロキシエ		
チルアミノ) — 2 —		

メチルアニリン硫酸

塩	4.5	5.0
水を加えて	1 &	1 &
рН	10.00	10.05

(源白定着液)

母液(g) 補充液(g)

チオ醍酸アンモニウム

(70% w / v) 240 ml 260 ml

亜硫酸ナトリウム 18 g 20 g エチレンジアミン四番

酸第二鉄アンモニゥ

ム・二水塩 90 g 100 g ·

エチレンジアミン四酢

酸二ナトリウム2水

9.0 g 10.0 g

漂白促進剂(表-7)

水を加えて

1 2 1 2

рΗ

6.5 6.0

(水洗水)

水道水を両イオン交換樹脂(オルガノ鶴製アン バーライトMB-3)を充てんしたカラムに通水 し、以下の水質としたのち、二塩化イソシアヌー ル酸ナトリウム0.02 g / £ を添加した。

1 ■ / ℓ以下 - カルシウム マグネシウム 0.5 mg/ 2以下 6.5~ 7.3 -146-

(安定液)

表-7 *添加量5×10-3mo1/1 (母液、補充液とも)

処理 No.	漢白促進剤。	残留组量 (με/cil)		
20.414	OK LI VE JE JI	9>=>∮ 処理前	97279 処理後	
47	-	25.8	24.6	比較例
48	(D)	7.2	24.2	
49	(E)	5.9	24.5	•
50	(ም)	6.7	15.9	•
51	(G)	7.1	18.0	. "
52	(1)	3.5	2.3	本発明
53	(4)	3.2	2.0	
54	(15)	4.3	3.0	•

この結果からわかるように本発明の化合物は課 白定者液中で持続的に脱銀促進効果を有する。 実施例-10

下塗りを縮した三酢酸セルロースフィルム支持 体上に、下記に示すような組成の各層を重層墜布 して多層カラー感光材料Dを作製した。

(感光層組成)

母液(g) 補充液(g)

ホルマリン

(37%w/v)

2.0 ≠ 3.0 ≠

ポリオキシエチレンー

ァーモノノニルフ

ェニルエーテル

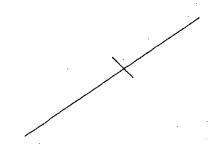
(平均重合度10) 0.3 0.45

水を加えて

1 2

各処理における処理量は30m/日とし、連続 6日間処理した。1日休止後、再び実施例-1と 同様の方法で脱退性を評価した。

枯果は没-7に示した。



各成分に対応する数字は、8/朮単位で表した 塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算 の塗布量を示す。ただし、増感色素については、 同一層のハロゲン化銀/モルに対する塗布量をモ ル単位で示す。

・ なお、沃真化銀乳剤に記した変動係数は粒径に 係る変動係数である。また分散溶剤とは、同一層 内の疎水性耐拡散性化合物を分散するための高沸 点有機溶剤を意味する。

第1層(パレーション防止層)

0.	2
1.	0
.0.	ı
0.	i
0.	ı
0.01	2
0. 1.5	5
1. ()
	1. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.

第3層(第1赤磁乳剂層)

特開昭64-29843 (38)

单分散沃臭化银乳剂(沃·	化銀2モル%、平均粒	カプラ ー Cp-3	0.05
径 0.3 µ、変動係数 1	9%) 1.5	カプラ ー CC-1	0.03
ゼラチン	0.9	カプラーD 1 R - 1	0.01
增感色素 S − A	2. 0 × 1 0 -4	分散溶剤Oil-2	0.1
增感色素 S − B	1. 0 × 1 0 -4	第5層(中間層)	
增感色素 S - C	0 . 3 × 1 0 · 4	ゼラチン	· 1.0
カプラーCp~1	0.5	化合物 C p. d - A	0.05
カプラーCC-1	0 . 2	分散溶剂〇11-2	0.01
カプラーD1R-1	0.02	第6層(第1緑感乳剂層)	
カブラーDIR-2	0, 01	单分散沃奥化银乳剂(沃化	銀3モル%、平均粒
分散溶剤 〇 1 1 - 1	0.1	径 0.3 μ、変動係数 1 9	%) 0.4
分散溶剤〇11-2	0.1	单分散沃臭化银乳剂(沃化	銀6モル%、平均粒
第4層(第2赤感乳剤層)		径 0.5μ)	0.8
单分散沃臭化级乳剂(沃	化銀 5 モル%、平均粒	ゼラチン	1. 0
径 0.7 μ、废動係数 1	8 %) 1. 2	增感色素 S - D	1 × 1 0 -4
ゼラチン	1. 0	増感色素S-B	4 × 1 0 -4
增感色素 S ~ A	3 × 1 0 -4	増感色素S-F	1 × 1 0 -4
增感色素 S - B	1. 5 × 1 0 ⁻⁴	カプラーCp-4	0.4
增感色素 S — C	0 4 5 × 1 0 4	カプラーCp-5	0.4
カプラーCp-2	0.15	カプラーC C - 2	0.1
カブラーDIR-3	0.05	单分散沃臭化级乳剂(沃化	銀6モル%、平均粒
分	0.05	径 0.3 μ、変動係数 2 0	%) 0.4
第7層(第2緑感層)	•	单分散沃莫化银乳剤(沃化	銀5モル%、平均粒
多分散沃臭化銀乳剤(沃	化銀7モル%、平均粒	径 0.6 4、変動係数 1.7	%) 0.4
径 0.8 µ、変動係数 1	5%) 0.9	ゼラチン	2. 0
ゼラチン	0.9	増感色素 S - G	1 × 1 0 -4
增感色素 S 一 D	0. 7 × 1 0 · 4	増燃色素 S - H	1 × 1 0 -*
増感色素S-B	2. 8 × 1 0 -4	カプラーCp-6	. 0.9
増感色素S-F	0. 7 × 1 0 -4	カプラ ー DIR-1	0.05
カプラーCp-5	0.15	分散オイル〇i1-3	0.9
カプラーCC-2	0.05	第10層(第2青感乳剤層)	
カプラーDIR-3	0.01	单分散沃奥化级乳剂(沃化	銀8モル%、平均粒
分散溶媒 O i 1 - 1	0.08	径 1.5 μ、変動係数 1 4	%) 0.5
分散溶媒〇 1.1 - 3	0.03	ゼラチン	0.5
第8層(イエローフィルタ	一層)	增感色素S-G	5 × 1 0 - 5
黄色コロイド銀	0.2	增感色素 S 一 H	5 × 1 0 - 3
ゼラチン	0.8	カプラーCp- 6	0.2
化合物 CpdiA	0.2	カプラーDIR-1	0.02
分散溶剤〇i1-1	0.1	分散溶媒 O i 1 - 3	0 . 0 1
第9周(第1青感乳剤周)		第11層(第1保護層)	

ゼラチン	0.5
紫外線吸収剂 UV-1	0.1
紫外線吸収剂UV-2	0.1
紫外線吸収剂 U V - 3	0.1
紫外線吸収割 U V − 4	0.1
分散溶媒 Oil-4	0.01

第12層(第2保護層)

微粒子臭化钡乳剂

(平均粒径0.07 µ)

0.25

ゼラチン

0.5

ポリメチルメタクリレート粒子

(直径 1.5μ)

0.2

ホルムアルデヒド失活剤

C p d - B

0.5

その他、界面活性剤W-1、硬膜剤H-1を添加した。

S - A

S-B;実施例6の増感色素皿に同じ

S-C:実施例6の増感色素』に同じ

s - D

C p - 1 ; 実施例 1 の B x C - 1 に同じ 但し、R , - C ℓ , R , - C N

C C - 1

D I R - 1

D I R - 2

R-OCH.CH.CONHCH.CH.OCH.

C p — 3 : 上記 C p — 2 に同じ 但し、R = H

C p - 4

Cp-6;実施例7のC-5と同じ、但し

0 i 1 - 1

0 i 1 - 2

Cp - 5

C C - 2

0 i 1 - 3

ひVー1:実施例1のひVー2に同じ

U V - 2

UV-3;実施例1のUV-1に同じ

U V - 4

特開昭64-29843 (41)

Cpd-A

W - 1
NaO₃S (iC₃H₇)_{1~}

H - 1

CH = CH - SO = - CH = | | CH = - CH - SO = - CH =

手続補正書

昭和61年/2月22日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62 年 7 願 第 / 8 5 0 3 0 号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の 処理方法

3. 補正をする者

事件との関係

脊許 出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地名 称(520)富士写真フイルム株式会社 代表者 大西寶

連絡先 〒106 東京都地区西麻布 2 丁目26番30 号 富士写真フィルム株式会社 東京本社 電話 (406) 2 5 3 7



実施例 - 3 において感光材料Aの代わりに以上の様にして作製した感光材料Dを用いて同様なテストを行なったところ同様な結果が得られた。

また、実施例-9において、ランニング後の本 発明の処理液(Na90~92)を用いて、像需光 した下配感光材料を処理したところ、脱銀が充分 行なわれ、良好な写真性が得られた。

富士写真フィルム製

スーパーH R 1 0 0、スーパーH R 2 0 0、 スーパーH R 4 0 0、スーパーH R 1 6 0 0、

小西六写真工業製

SRV100, SR200, SR400, S R1600,

イーストマンコダック製

V R G 1 0 0 , V R 2 0 0 , V R 4 0 0 , V R 1 0 0 0 ,

アグファ・ゲバルト製

XRS100, XR200, XR400,

スリーエム製

HR100, HR200, HR400

- 場正の対象 明細答の「発明の詳細な説明」の欄
- 5. 補正の内容

明細帯の「発明の詳細な説明」の項の記載を下 記の通り補正する。

1) 第5頁30行目の

「/388#2時」を 「//388#2時」

と補正する。

2) 第14頁構造式(4)の

$$CH_2$$
- CH_3 -

と補正する。

3) 第43頁3行目の

「塩化銀、」の後に

「塩臭化鈕、」

を挿入する。

4) 第92頁表-3の

١	26	,	/.s×/o-4	۵	/3.0
i	27	,	5×10-4	×	10.6

を

١	26	,	/. 5×/0-4	0	/3.0
	27	,	s×/0-4	О.	10.6

と補正する。